

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В. ЛОМОНОСОВА

На правах рукописи

Кучерик Алексей Олегович

**Масштабно-инвариантные лазерно-индуцированные наноструктуры с
топологической зависимостью оптических и электрофизических свойств**

Специальность: 01.04.21 – Лазерная физика

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
доктора физико-математических наук

Москва – 2019

Работа выполнена на кафедре физики и прикладной математики
Владимирского государственного университета
имени Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых

- Научный консультант** – *Аракелян Сергей Мартиросович, доктор физико-математических наук, профессор.*
- Официальные оппоненты** – *Конов Виталий Иванович, доктор физико-математических наук, академик РАН; Центр естественнонаучных исследований Института общей физики им. А.М. Прохорова РАН, директор*
- Новодворский Олег Алексеевич, доктор физико-математических наук, профессор; ИПЛИТ РАН — филиал ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, заведующий лабораторией*
- Ионин Андрей Алексеевич, доктор физико-математических наук, профессор; Физический институт им. П.Н. Лебедева, руководитель отделения.*

Защита состоится "25" декабря 2019 г. в 15-00 на заседании диссертационного совета МГУ.01.13 Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова по адресу: 119992, Москва, ул. Академика Хохлова, дом 1, Корпус нелинейной оптики, аудитория им. С.А. Ахманова.

Е-mail: diss.sov.31@physics.msu.ru

С диссертацией можно ознакомиться в отделе диссертаций научной библиотеки МГУ имени М.В. Ломоносова (Ломоносовский просп., д. 27) и на сайте ИАС «ИСТИНА»:

<https://istina.msu.ru/dissertations/212804488/>

Автореферат разослан «___» _____ 2019 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат физико-математических наук

А.А. Коновко

I. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы.

Искусственные материалы с топологической зависимостью функциональных свойств получили в настоящее время широкое распространение в различных областях физики как в фундаментальном, так и в прикладном аспектах. Такие материалы, демонстрируют зависимость электрических (топологические изоляторы) или оптических (фотонные кристаллы) характеристик от реализованной топологии образцов. В большинстве случаев речь идет об исследовании пространственно-периодических структур (квазикристаллы, сверхрешетки и т.д.). В то же время большой интерес вызывают фрактальные системы, демонстрирующие свойства масштабной инвариантности – самовоспроизведение/самоподобие своей структуры в некотором диапазоне масштабов. Для подобного типа структур возникают задачи, позволяющие на новых физических принципах разрабатывать элементы и устройства фотоники, оптоэлектроники с реализацией квантово-размерных эффектов в макроскопических явлениях, например, за счет возможности формирования коррелированных состояний в нанокластерах.

Управление механизмами лазерного синтеза наноструктур с контролируемым составом и топологией определяется физикой взаимодействия лазерного излучения с веществом, что востребовано в методах формирования как отдельных элементов фотоники, так и устройств, работающих на новых физических принципах. Особенности взаимодействия лазерного излучения с веществом позволяют реализовывать нестационарные термодинамические процессы, при которых существенными факторами структурирования среды становятся не только макропараметры (температура, давление, объем), но и индуцированные лазерным излучением динамические процессы. Длительность и

энергия лазерного импульса в таком случае становятся управляющими параметрами, обеспечивающими различные сценарии фазового перехода в материалах, что приводит к принципиально разным стратегиям лазерного структурирования. Действительно, варьирование режимами генерации лазерного излучения – от непрерывного до импульсного с ультракороткой длительностью (вплоть до фемтосекунд) – позволяет реализовывать разные механизмы формирования нанообъектов. При тепловых процессах в условиях непрерывного/квазинепрерывного режимов генерации, возникают структуры с микронным и субмикронным пространственным масштабом. Для лазерных импульсов короткой длительности (от наносекунд до фемтосекунд) механизмы синтеза наноструктур в основном связаны с интенсивным выбросом вещества под воздействием лазерного излучения – лазерной абляцией; они приводят к образованию наноструктур с характерными пространственными размерами от сотен нанометров до десятков ангстрем. Здесь речь может идти как об образовании наноструктур непосредственно в лазерно-индуцированной плазме, так и при взаимодействии излучения с конденсированными средами.

Развитие этих направлений лазерной физики с разработкой методов синтеза искусственных наноструктурированных материалов с варьируемым компонентным составом и характерными пространственными параметрами в масштабе единиц и десятков нанометров и посвящена настоящая диссертация. Одним из решений данной проблемы является создание кластерных наносистем, в которых в качестве структурного элемента выступают наночастицы (с размерами от 1 до 100 нм). Формирование отдельных нанокластеров или же их ансамблей (в ультрадисперсных средах или в виде устойчивых пленок на поверхности твердых тел) дает возможность реализации квантовых коррелированных состояний в макроскопических масштабах в тех случаях, когда отдельные структурные элементы кластеров и расстояние между ними меньше или сравнимы с типичными

характерными длинами, определяющими фундаментальные физические процессы (длина рассеяния фонона/электрона, длина волны де Бройля и т.д.).

Свойства кластерных систем крайне чувствительны к форме, размеру и расстоянию между их составными элементами – пространственному распределению наночастиц. Такие зависимости хорошо известны для кристаллических объемных материалов, в частности, для электрофизических и оптических характеристик твердых тел, но для изменения данных параметров и обеспечения стабильных условий проявления квантовых эффектов в этих случаях необходимо внешнее экстремальное воздействие, например, достижение одновременно высокого давления и низкой температуры. В тоже время фрактальные кластеры демонстрируют свойства масштабной инвариантности, и могут быть сравнительно легко модифицированы как в необходимых топологических параметрах, так и по требуемому элементному составу.

Поэтому для фрактальных кластерных систем, индуцированных лазерным излучением, появляется возможность управления термодинамическими и кинетическими/транспортными свойствами в зависимости от используемого элементного состава, морфологии наночастиц, доли межфазной поверхности, реализуемого межчастичного взаимодействия и топологии кластерной системы в целом. Все это приводит к реализации в таких комплексных средах квантово-размерных эффектов по аналогии с гетерогенными оптическими системами соответствующего масштаба.

В данной работе в качестве метода управляемого получения отдельных кластеров и их ансамблей в тонких пленках на поверхности твердых тел, использовалась двухэтапная экспериментальная схема, в рамках которой на первом этапе, при воздействии непрерывного лазерного излучения с интенсивностью воздействия 10^5 - 10^6 Вт/см² формировались коллоидные системы, состоящие из наночастиц с требуемым распределением по размерам, а на втором этапе с использованием лазерно-индуцированного осаждения частиц их коллоидных

систем формировались отдельные кластеры или их ансамбли на поверхности твердой подложки. Такая схема лазерного формирования коллоидных кластеров, позволяющая получать устойчивые нанокластерные системы с варьируемым элементным составом и воспроизводимой топологией, является одним из принципиальных приложений лазерной физики по разработке новых физических принципов для создания элементов фотоники.

Уровень разработанности исследуемых проблем.

Методы лазерного синтеза нанокластеров в процессе абляции материала получили широкое распространение, поскольку лазерное излучение с варьируемыми пространственно-временными параметрами позволяет обеспечивать требуемые скорости кластеризации и возможность управления ростом данных структур, намного превышающие возможности других экспериментальных схем. Более того, оказывается доступным получение фрактальных кластерных систем лазерно-индуцированными методами с набором оптических и электрофизических свойств, недостижимых для традиционных методов формирования тонких пленочных покрытий. Такие наноструктуры с топологической зависимостью оптических и электрофизических свойств могут найти широкое применение в оптике и наноэлектронике.

Тем не менее, в настоящее время так и не создано единство подходов в получении нанокластеров и описания их свойств. В первую очередь это связано с контролем получения нанокластеров с требуемыми составом и топологией, а также решением вопросов стабильности кластерных систем и ансамблей. Также не в полной мере определены взаимосвязи между физико-химическими и топологическими свойствами подобных кластерных систем, с одной стороны, и наблюдаемыми особенностями взаимодействия оптического излучения с ними с другой. Фундаментальные явления, которые могут регистрироваться в таких низкоразмерных системах, имеют непосредственное отношение к макроскопическим квантовым коррелированным состояниям конденсированных

сред. Их рассмотрение в аспекте управления оптическими и электрофизическими свойствами в зависимости от компонентного состава и топологической реализации различных кластерных структур, а также перспективы их использования в фотонике и оптоэлектронике и определило основные направления исследований в данной работе. Они доведены до конкретных методик и технологий в лазерном эксперименте для получения наноструктур с требуемыми характеристиками.

Целью диссертационной работы является развитие нового научного направления в области получения лазерно-индуцированных нанокластерных структур с заданными оптическими и электрофизическими характеристиками, определяемыми.

Основные направления исследования, связаны с изучением фундаментальных динамических процессов взаимодействия излучения с наноструктурированными средами и сводятся к решению следующих задач:

- управляемого лазерного синтеза наночастиц/нанокластеров с варьируемыми параметрами, зависящими от условий воздействия;
- анализу и контролю лазерно-индуцированных гидродинамических процессов, приводящих к формированию и последующему осаждению на твердую подложку нанокластеров с требуемой топологией;
- моделированию оптических и электрофизических свойств получаемых в лазерном эксперименте нанокластеров и их ансамблей в зависимости от их топологических особенностей и компонентного состава;
- созданию экспериментальных схем по изучению, управлению и тестированию функциональных свойств лазерно-индуцированных нанокластерных систем, в условиях проявления эффектов размерного квантования.

Методы исследования.

В работе разработаны оригинальные методы лазерно-индуцированного синтеза нанокластеров с использованием в экспериментах автоматизированных лазерных комплексов с возможностью изменения пространственно-временных

характеристик излучения и выбора режима воздействия. Исследование динамических нелинейных процессов в области взаимодействия лазерного излучения с поверхностью твердотельной мишени проводилось в реальном масштабе времени при помощи оригинальной экспериментальной схемы, включающей в себя лазерный усилитель яркости и скоростную цифровую камеру. Структурные и топологические свойства нанокластеров и их ансамблей, как и элементный состав регистрировались с применением современных методов неразрушающей диагностики: сканирующей электронной (СЭМ) или просвечивающей микроскопии (ПЭМ); атомно-силовой (АСМ), ближнеполевой (СБОМ) или туннельной микроскопии (СТМ), спектроскопии комбинационного рассеяния света (КР-спектроскопия), а также использовались высокоточные оптические и электрические методы измерения. Для анализа получаемых экспериментальных данных использовались оригинальные методы обработки изображений с применением разработанных автором алгоритмов на основе подходов нелинейной динамики и фрактальной геометрии. Обработка экспериментальных данных проводилась в математических пакетах MatLab и Origin. Моделирование процессов формирования нанокластеров, их оптических и электрофизических свойств производилось с использованием открытых библиотек функций и/или путем создания необходимых программных модулей.

Научная новизна работы заключается в получении комплекса новых экспериментальных и теоретических результатов, которые впервые позволили в лазерном эксперименте с единых позиций исследовать оптические и электрофизические свойства наноструктурированных кластерных объектов в жидкости и в тонких пленках, осажденных на твердую подложку, в условиях возникновения коррелированных состояний и проявления квантовых размерных эффектов. Эти результаты могут суммированы следующим образом:

1. Впервые синтезированы коллоидные системы с наночастицами благородных металлов методом непрерывной лазерной абляции мишени в

жидкости при воздействии оптическим излучением интенсивностью 10^5 - 10^6 Вт/см². Показана возможность управляемого получения наночастиц с заданными размерами и функцией их распределения по размерам в зависимости от условий лазерного эксперимента и выбора жидкой фазы коллоидной системы.

2. Разработан метод лазерно-индуцированного термодиффузионного осаждения из коллоидного раствора на поверхность прозрачной диэлектрической подложки кластерных пленок. Показана возможность управления топологическими свойствами осаждаемого слоя за счет изменения условий лазерного воздействия и вариации размеров наночастиц в исходной коллоидной системе.

3. С применением подходов фрактальной геометрии оценены процессы развития аномальной диффузии наночастиц вблизи микронеоднородностей поверхности. Проведено численное моделирование механизма осаждения частиц при локальном лазерном воздействии для случаев различной шероховатости поверхности подложки. Разработан способ контролируемого формирования рельефа осаждаемого слоя в зависимости от начальной «затравочной» структуры подложки.

4. Впервые продемонстрирована возможность формирования нанокластеров за счет Ван-дер-Ваальсового взаимодействия заряженных частиц в условиях реализации пиннинг-эффекта границы малой капли при ее испарении на поверхности твердой подложки. Продemonстрирована возможность изменения топологии осаждаемых кластеров за счет варьирования концентрации наночастиц и контролируемого режима испарения капли при дополнительном воздействии лазерного излучения, локально изменяющего скорость испарения капли.

5. Экспериментально доказано, что поверхностное электросопротивление металлических нанокластерных пленок существенным образом зависит от их топологических лазерно-индуцированных параметров – размеров, формы и плотности расположения кластеров. При этом доминирующим механизмом

электропроводимости в таких пленках при комнатной температуре является туннелирование электронов в системе нанокластеров. Однако, при нагревании образца в диапазоне 60°-100°С проявляются эффекты термоактивации электронов с реализацией прыжковой электропроводимости.

6. Разработаны способы управления оптическими спектрами пропускания и отражения формируемых в лазерных экспериментах нанокластерных пленок за счет модификации их топологии и элементного состава. С использованием метода конечных разностей во временной области проведено моделирование прохождения плоской монохроматической волны через многослойную систему сферических наночастиц, расположенных на стеклянной подложке. Показано, что характер спектров пропускания таких гранулированных пленок определяется взаимным расположением частиц, формирующих кластерный ансамбль.

7. Предложен и реализован новый метод формирования металлоуглеродных комплексов, состоящих из линейных цепочек углерода и металлических наночастиц при лазерном облучении коллоидных систем с наночастицами шунгитового углерода и благородных металлов. Показано, что добавление металлических наночастиц стимулирует рост линейных углеродных цепочек, препятствуя их распаду на более короткие компоненты и уменьшая механические деформации.

8. Зарегистрирован эффект гигантского усиления комбинационного рассеяния света на тест-молекулах (стандартные красители Rodamin 6G и DCM), нанесенных на тонкую металлоорганическую пленку. Показано, что по положению полос комбинационного рассеяния света можно детектировать и идентифицировать вещество при сверхмалых концентрациях (до одной молекулы красителя на миллион молекул окружающей среды). Управление чувствительностью в данном подходе реализуется за счет изменения относительной концентрации золотых и серебряных наночастиц в кластерной

пленке. Это приводит к кардинальному усилению в различных частотных диапазонах спектра, характерного для выбранного красителя.

Теоретическая и практическая значимость работы.

1. Предложены и обоснованы оригинальные способы лазерного синтеза нанокластеров с проявлением макроскопических коррелированных квантовых состояний и размерных эффектов, позволяющих управлять электрофизическими и оптическими характеристиками данных структур. Это дает возможность создания гибридных систем и элементов фотоники и оптоэлектроники, работающих на новых физических принципах.

2. Разработаны экспериментальные методы лазерного осаждения из коллоидных систем разного состава нанокластеров на твердую поверхность с возможностью формирования планарных кластерных систем с контролируемыми макро-, микрогеометрией и элементным составом, определяющими функциональные свойства подобных структур.

3. Применение разработанной автором лазерной диагностической системы позволяет проводить наблюдение лазерно-индуцированных процессов непосредственно в области взаимодействия лазерного излучения с твердой мишенью в реальном времени в пространственных и временных масштабах, характерных для реализации различных механизмов воздействия света на вещество. Это имеет принципиальное значение при синтезе наноструктурированных материалов с изменяемыми функциональными свойствами для различных приложений.

4. Предложенные методы и алгоритмы обработки изображений лазерно-индуцированных нанообъектов, получаемых с помощью атомно-силового микроскопа, позволяют существенно компенсировать избыточность информации и улучшить пиксельное разрешение этих изображений, что повышает качество и оперативность анализа их свойств и оптимизирует процесс анализа их свойств.

Основные положения, выносимые на защиту.

Основные положения, выносимые на защиту, определяются фундаментальными и прикладными результатами, полученными в лазерном эксперименте по управляемому синтезу кластерных наноструктур различного состава в коллоидной системе и топологии на поверхности твердого тела.

1. Лазерно-индуцированные биметаллические (Au,Ag) нанокластеры являются эффективной средой для реализации макроскопических коррелированных состояний за счет проявления квантово-размерных эффектов, зависящих не только от элементного состава, но и от топологических особенностей формирующих ансамблей частиц.

2. Электросопротивление лазерно-индуцированных кластерных пленок, сформированных на поверхности диэлектрика, связано со смешанным механизмом распространения электронов в комплексной среде: туннелированием и прыжком с переменной длиной, за счет термоактивации электронов при энергиях существенно ниже значений, соответствующих объемным материалам того же состава.

3. Оптические эффекты локального просветления и индуцированного поглощения в тонких золотосеребряных пленках определяются топологической особенностью расположения ансамбля нанокластеров, плотностью упаковки частиц в кластерах одного слоя и количества слоев.

4. Металлоуглеродные комплексы, состоящие из линейно-цепочечного углерода и наночастиц благородных металлов, демонстрируют эффект гигантского усиления комбинационного рассеивания света, что позволяет детектировать и идентифицировать малые количества вещества на их поверхности. Изменение коэффициента усиления в различных частотных диапазонах происходит за счет подстройки плазмонного резонанса системы углерод-золото-серебро при изменении относительной концентрации благородных металлов в осаждаемых комплексах.

Степень достоверности и апробация работы.

Достоверность полученных в работе результатов обеспечивается высоким уровнем современного научно-исследовательского оборудования, методов и методик обработки результатов и подтверждается публикациями в ведущих научных журналах и выступлениями на научных конференциях.

Основные результаты работы опубликованы в научных журналах «Scientific Reports», «Chemical Physics and Physical Chemistry», «Optical and Quantum Electronics», «Journal of Nanoparticle Research», «Journal of Nanomaterials», «Оптика и спектроскопия», «Квантовая электроника», «Доклады Академии Наук», «Известия РАН. Серия физическая», «Laser Physics», «Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования», докладывались на 5-й Международной конференции по фотонике и информационной оптике (Москва, Россия, 2016), 16-й, 17-й и 18-й международных конференциях Оптика Лазеров (Санкт-Петербург, Россия, 2014, 2016, 2018), VI и VII международном симпозиуме «Современные проблемы лазерной физики» (Новосибирск, Россия, 2013, 2016), Международной конференции ICONO/LAT-2016 (Минск, Республика Беларусь, 2016), XII международном семинаре по квантовой оптике (Москва/Троицк, Россия, 2016), V российско-китайском семинаре по лазерной физике и фотонике RCWLP&P-2015 (Новосибирск, Россия, 2015), международных конференциях ALT'13, ALT'14, ALT'15, ALT'16, ALT'17 (Будра, Черногория, 2013; Каси, Франция, 2014; Фару, Португалия, 2015; Голуэй, Ирландия 2016; Пусан, Корея, 2017, Прага, Чехия 2019), VII и VIII международных конференциях LANE 2012, LANE 2014 (Фьёрт, Германия, 2012, 2014), международной конференции METANANO-2017 (Владивосток, Россия, 2017), VIII российско-китайском симпозиуме по лазерной физике и фотонике (Казань, Россия, 2018), симпозиуме PIERS 2017 (Санкт-Петербург, Россия, 2017), международной конференции по новым тенденциям в квантовой и мезоскопической физике NTQMP-2018 (Ереван,

Армения, 2018), международной конференции по нанофотонике, метаматериалам и фотовольтаике (Сантьяго де Куба, Куба, 2018).

По материалам диссертации опубликовано 2 монографии, 29 статей, из них: WOS и Scopus – 19, прочие – 10.

Структура и объем работы

Диссертация состоит из введения, шести глав, заключения, списка литературы из 221 наименований, в том числе 32 работы автора. Материал диссертации изложен на 203 страницах, сопровождается 90 рисунками и 4 таблицами.

Личный вклад

В диссертации представлены результаты экспериментальных исследований получения нанокластеров методами лазерного воздействия на коллоидные системы, выполненные непосредственно автором и/или под его непосредственным руководством. Ряд экспериментальных результатов, связанных с получением коллоидных частиц и осаждением кластеров и их ансамблей на поверхность твердой подложки, а также исследованием их морфологических, оптических и электрических свойств, получен совместно с коллегами кафедры физики и прикладной математики ВлГУ. Результаты по математическому моделированию оптических и электрофизических свойств – с коллегами из Университета ИТМО, Санкт-Петербург, Вестлейк Университет, Китай, Аикс-Марсель Университет и Университет Лиона, Франция. Экспериментальная часть по исследованию эффекта гигантского усиления комбинационного рассеяния получена в сотрудничестве с исследователями из СПбГУ, Санкт-Петербург. Измерения на просвечивающем микроскопе проведены в рамках совместных исследований в Университете Экс-Марсель, Франция и в ООО «Системы для микроскопии и анализа», Москва. Личный вклад автора заключается в постановке задач исследования, разработке экспериментальных и теоретических методов их решения, в разработке и реализации в ВлГУ экспериментальных установок по лазерному синтезу и

осаждению кластеров и их ансамблей, в обработке, анализе и обобщении полученных результатов.

II. СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во Введении обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цель и задачи работы, определена методическая основа исследований, изложена научная новизна и практическая ценность полученных результатов, приведены основные положения, выносимые на защиту, и дано краткое содержание работы по главам.

В первой главе дается краткий обзор научной литературы по основным механизмам лазерно-индуцированного роста наноструктур на разных пространственно-временных масштабах, описываются внешние условия для фазовых переходов и рассмотрена конкуренция между различными физическими эффектами, связанными с взаимодействием излучения оптического диапазона с наносистемой, а также с возбуждением в ней коллективных движений, с поглощением (в т.ч. резонансным при определенной геометрии) света в веществе и др. В качестве примеров рассмотрены процессы взаимодействия когерентного излучения с пространственно-неоднородными системами с развитием автокорреляционных связанных состояний среды и поля.

Во второй главе исследуются процессы получения коллоидных систем, формирующиеся в процессе воздействия лазерного излучения с длиной волны 1.06 мкм умеренной интенсивностью 10^5 - 10^6 Вт/см². В первой части главы представлены результаты экспериментов по лазерной абляции непрерывным излучением массивных мишеней из золота и серебра, помещенные в жидкость.

Проведена диагностика в реальном масштабе времени лазерно-индуцированных гидродинамических процессов в области взаимодействия лазерного излучения с поверхностью мишени (Рисунок 1).

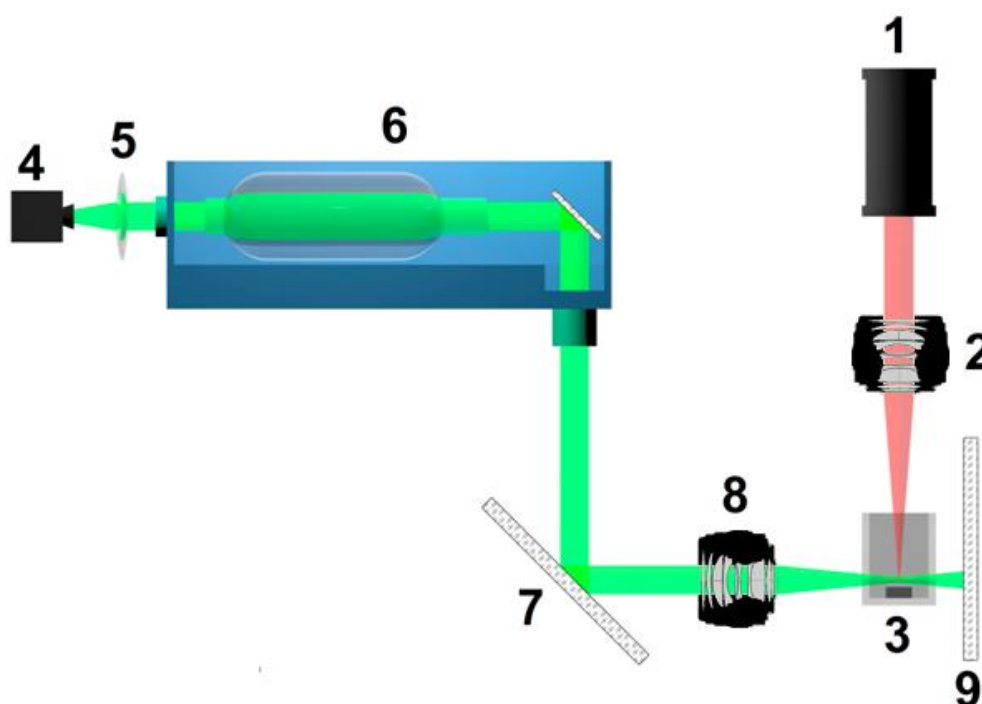


Рисунок 1 – Экспериментальная схема наблюдения лазерно-индуцированных гидродинамических процессов: 1 – силовой лазер, 2 – фокусирующий объектив силового лазера, 3 – кювета с жидкостью и мишенью, 4 – скоростная CCD-камера, 5 – фокусирующая линза, 6 – лазер на парах меди, 7 – поворотное зеркало, 8 – фокусирующий объектив диагностического лазера, 9 – возвратное зеркало.

Показана возможность управляемого получения наночастиц с заданными размерами и функцией распределения их по размерам в зависимости от условий лазерного воздействия и выбора жидкой составляющей коллоидной системы (Рисунок 2).

Такой подход показывает, что в отличие от случаев высокоинтенсивного лазерного воздействия с короткой длительностью импульсов, в поле непрерывного лазерного излучения можно избежать проявления неконтролируемых процессов образования наночастиц из-за воздействия ударной волны, схлопывания кавитационного пузыря, фрагментации частиц и т.д.

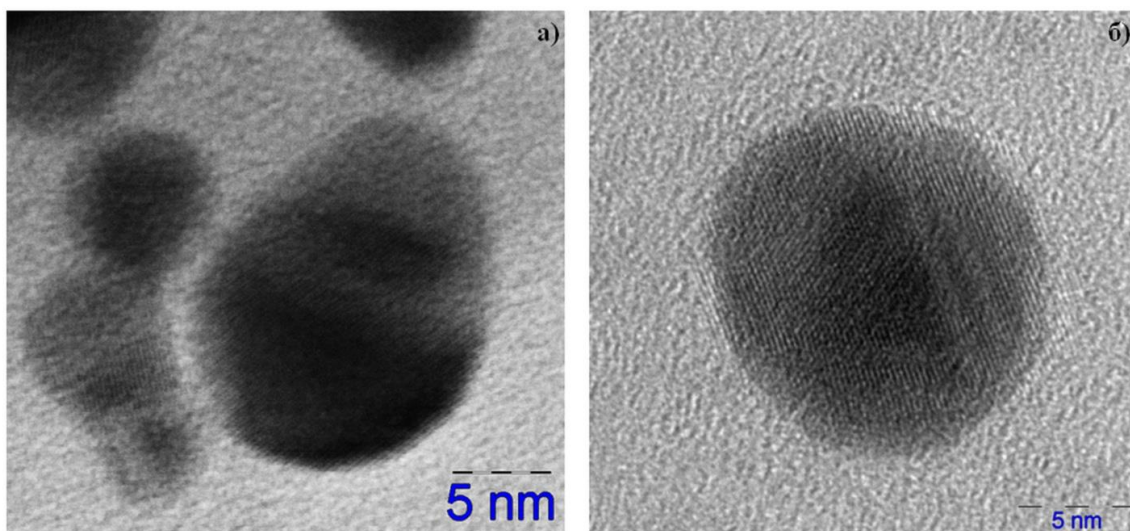


Рисунок 2 – ПЭМ-изображения наночастиц золота (а) и серебра (б), полученные при воздействии лазерного излучения умеренной интенсивности.

Для получения углеродных коллоидных систем в качестве мишеней использовались углеродные материалы различной плотности, пористости и степени графитизации: шунгит, пирографит и стеклоуглерод. Такое разнообразие свойств исходных материалов обеспечивало развитие различных процессов как модификации мишени, так и формирования частиц в объеме жидкости в процессе лазерного воздействия. В качестве жидкого растворителя использовалась дистиллированная вода, при термическом разложении которой происходит связывание «свободных» атомов углерода с кислородом/водородом с последующим образованием летучих соединений, не принимающих участия в формировании новых структур. Выбор лазерных источников обусловлен реализацией протекания специфических лазерно-индуцированных процессов. При воздействии импульсно-периодического излучения миллисекундной длительности достигаются условия плавления углеродной мишени, но в жидкости за счет возникающего дополнительного давления со стороны среды развивается новый сценарий модификации мишени при достижении равновесных условий. С другой стороны, под действием ультракоротких лазерных импульсов возможно достижение

сверхкритических значений температуры и давления, для которых характерны неравновесные условия.

Детальное изучение морфологических свойств получаемых частиц было проведено с использованием просвечивающего электронного микроскопа (Рисунок 3).

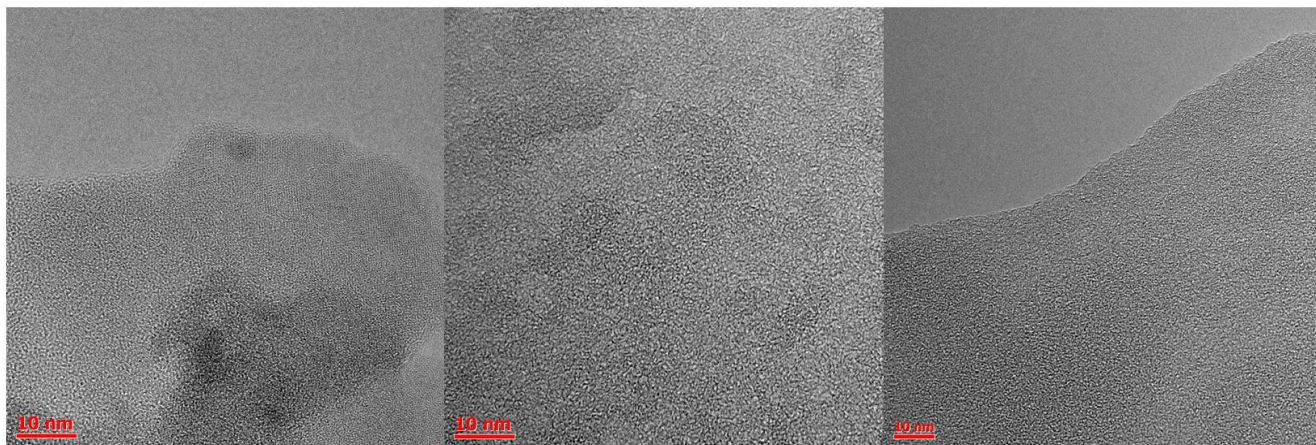


Рисунок 3 – ПЭМ-изображения углеродных частиц пирографита, стеклоглерода и шунгита (слева на право), полученных при воздействии лазерного излучения с длительностью импульса 2мс, энергией в импульсе 10Дж.

Частицы пиролитического графита в осажденном слое повторяют структуру графитовых плоскостей, частицы из стеклоглерода состоят из разрушенных кристаллических участков и пачек плоскостей, а шунгитовые частицы не имеют дальнего порядка и являются полностью аморфными.

Таким образом, проведенные эксперименты демонстрируют возможность получения углеродных микро-, наноструктур с различной степенью графитизации, зависящей как от материала мишени, так и от условий лазерного воздействия.

Для дальнейшей модификации использовались углеродные коллоидные системы на основе частиц шунгита. Такой выбор оправдан его исходной структурой, устойчивой к графитизации и наличием непланарного графена, соединенного аморфным углеродом, что облегчает процесс расщепления на линейные цепочки при повторном лазерном воздействии.

В третьей главе приведены результаты по получению биметаллических и металлоуглеродных кластеров в процессе дополнительного лазерного воздействия на коллоидные системы.

Для формирования в растворе биметаллических структур использовались коллоидные системы серебра и золота, полученные в главе 2, которые смешивались в равных пропорциях. В качестве источника воздействия использовался иттербиевый волоконный лазер с центральной длиной волны $\lambda=1.06\text{мкм}$, длительностью импульсов 100нс, частотой следования импульсов 20кГц и энергией в импульсе до 1мДж; диаметр лазерного пучка в фокальной плоскости составлял 5мкм. Процесс кластерообразования из наночастиц осуществлялся иницирующим воздействием лазерного излучения на коллоидную систему со скоростью сканирования объема кюветы от 1мм/с до 20мм/с (см. Рисунок 4а).

Оптические свойства исходных растворов металлов и после переоблучения исследовались методом оптической спектроскопии. Для растворов серебра и золота отчетливо прослеживаются полосы поглощения, возникающие вследствие возбуждения локализованных плазмонов в сферических наночастицах соответствующих металлов (см. Рисунок 4б).

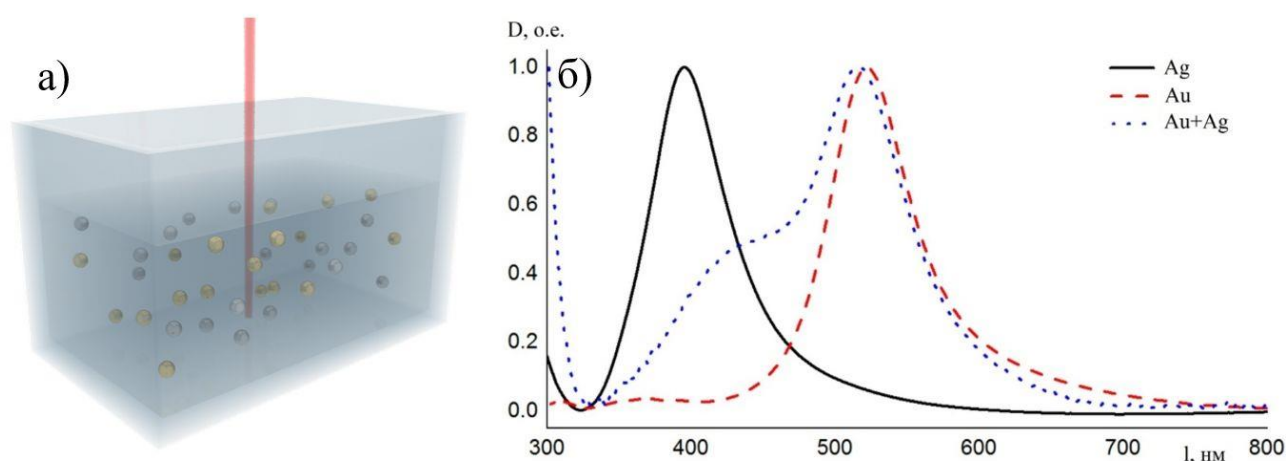


Рисунок 4 – Схема лазерного облучения коллоидных систем (а); Оптические спектры поглощения исходных коллоидных систем серебра, золота и их переоблученной смеси (б).

Спектр поглощения биметаллической системы имеет ряд особенностей, отличающихся от простой суммы спектров поглощения золотых и серебряных частиц, его составляющих. Полоса плазмонного поглощения золота осталась почти неизменной, в то время как спектральная линия плазмонного поглощения серебра испытала значительный сдвиг в длинноволновую область, что может свидетельствовать о деформации серебряных наночастиц, либо об их агломерации с золотыми в так называемые «коллоидные сплавы». Дальнейшее исследование было проведено методом просвечивающей электронной микроскопии (Рисунок 5). Как показано на Рисунке 5(б), постоянная решетки области 1 $d_1=2,05\pm0,07\text{\AA}$, в то время как для области 2 $d_2=2,07\pm0,07\text{\AA}$. Эти значения $d(002)$ могут соответствовать как для Au, так и для Ag. Для однозначной интерпретации данных, было проведено наложении изображений кристаллических решеток области 2 на область 1 и через 10 атомных плоскостей явно наблюдается смещение межплоскостных расстояний: $d_1 < d_2$. Таким образом, было установлено, что зерно 1 соответствует НЧ золота, а зерно 2 – серебра.

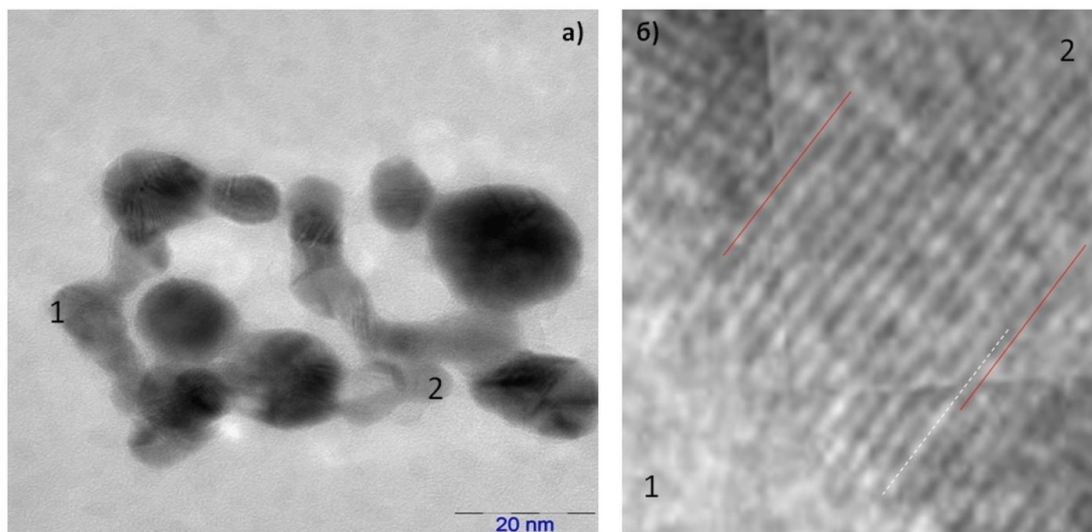


Рисунок 5 – Изображение коллоидного сплава Au-Ag, полученное при помощи метода просвечивающей электронной микроскопии (а) и сопоставление периода решеток частиц (б).

В тоже время, для получения металлоуглеродных кластеров исходные растворы углеродных частиц, наночастиц серебра и золота готовились путем

интенсивного перемешивания с массовыми пропорциями в диапазоне от 10:1:1 до 5:2:2 в водной среде с последующей десятиминутной обработкой в ультразвуковой ванне. Общий объем получаемой коллоидной системы составлял 10мл.

Для термического расщепления шунгитовых частиц в растворе также использовался иттербиевый волоконный лазер ($\lambda=1.06\text{мкм}$) с длительностью лазерного импульса 100нс, частотой следования импульсов 20кГц и энергией в импульсе до 1мДж. Однако, излучение лазера фокусировалось в пучок диаметром 50мкм; скорость сканирования луча по объему коллоида варьировалась от 1мм/с до 10мм/с. Время облучения изменялось от 5мин до 15мин для реализации как прямого фазового перехода в области воздействия, так и эффективной конверсия пограничной зоны воздействию графит-карбин через промежуточные фазы путем плавления мишени. При этом характерное время конверсии графит-карбин составляет 25с [1].

Описанное облучение системы приводит к перестроению структуры исходного материала (Рисунок 6). В зависимости от энергии воздействия наблюдается изменение размеров синтезируемых кластерных структур. При энергии воздействия 10Дж средний размер частиц в коллоидной системе составлял 30нм, среди металлических частиц регулярно наблюдаются углеродные волокна, свернувшиеся в кольцевые структуры. Анализ КР-спектров полученных систем доказывает присутствие карбиновых структур в диапазоне $1900\text{-}2200\text{см}^{-1}$, где наблюдается существенное изменение интенсивности спектра в зависимости от концентрации металлических НЧ: вместо широкой спектральной линии в данной области, характерной для линейно-цепочечного углерода [2], наблюдается система локальных экстремумов. Изменение концентрации металлов приводит к вариации интенсивности данных пиков, при этом общий вид остается неизменным.

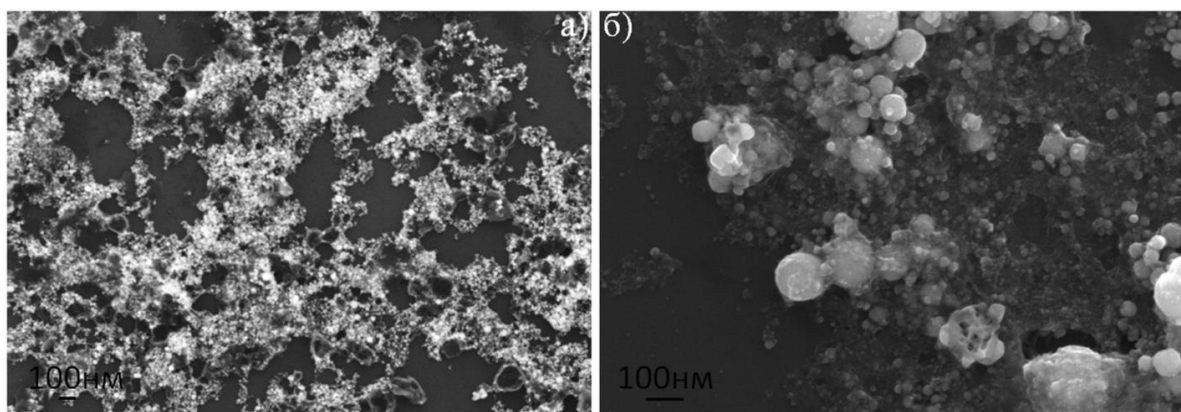


Рисунок 6 – СЭМ-изображение металлоуглеродных кластерных структур, полученных при облучении коллоидной системы с массовым соотношением C(10):Au(1):Ag(1) лазерным излучением со средней энергией 10 Дж (а) и 5 Дж (б) и временем воздействия 5 мин.

Из чего можно предположить, что перестроение спектра вызвано изменением длины образующихся карбиновых цепочек, вследствие чего колебания полииновых и кумуленовых связей для цепей разной длины дают соответствующие вклады интенсивности.

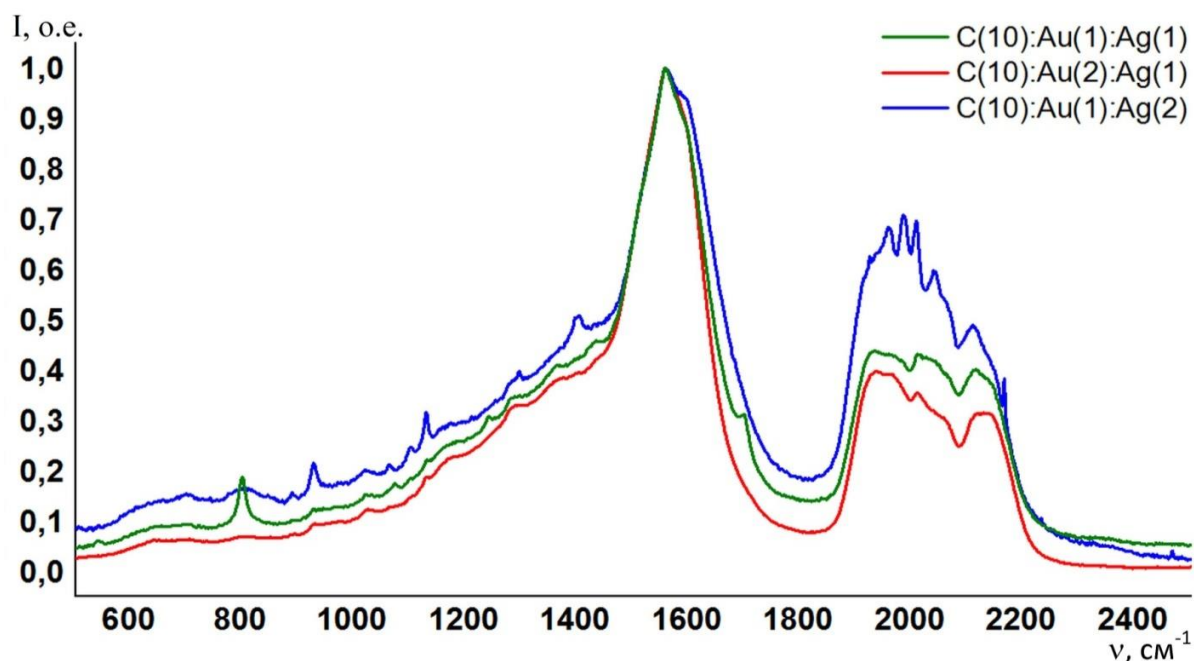


Рисунок 7 – Спектр комбинационного рассеяния облученных коллоидных систем с различным содержанием металлических наночастиц.

В четвертой главе приведены результаты исследования управляемого осаждения наночастиц из полученных коллоидных систем на поверхность твердой подложки. В качестве основного метода предложено использовать режим лазерно-индуцированного термодиффузионного осаждения частиц (см. рисунок 8). Показано, что процесс осаждения определяется микрогеометрией поверхности, на которую происходит осаждение и условиями лазерного воздействия. Продемонстрирована возможность осаждения как однокомпонентных, так и многокомпонентных систем с формированием гранулированных пленок со средней высотой 10-50нм (Рисунок 9).

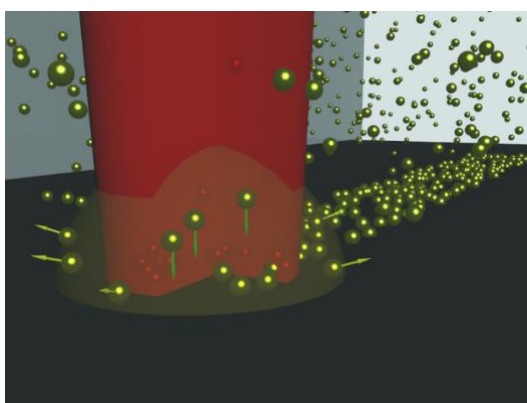


Рисунок 8 – Схематичное представление процесса лазерно-индуцированного осаждения частиц из коллоидной системы

Анализ морфологических особенностей осажденного слоя показывает, что начальный «тонкий» рельеф на поверхности подложки – шероховатость с множеством наноразмерных неоднородностей приводит к локальному перераспределению частиц в процессе осаждения, что влияет на интегральную высоту слоя и распределение осажденных кластеров по подложке.

На основе подходов фрактальной геометрии определена фрактальная размерность (d) профиля рельефа осажденного слоя, которая изменялась от 1.35 до 1.75 в зависимости от скорости сканирования лазерного пучка, что определяет плотность заполнения частицами поверхности подложки. Проанализированы процессы развития аномальной диффузии [3], которые влияют на особенности

формирования возникающего рельефа за счет изменения коэффициента диффузии (D_f) вблизи неоднородностей поверхности.

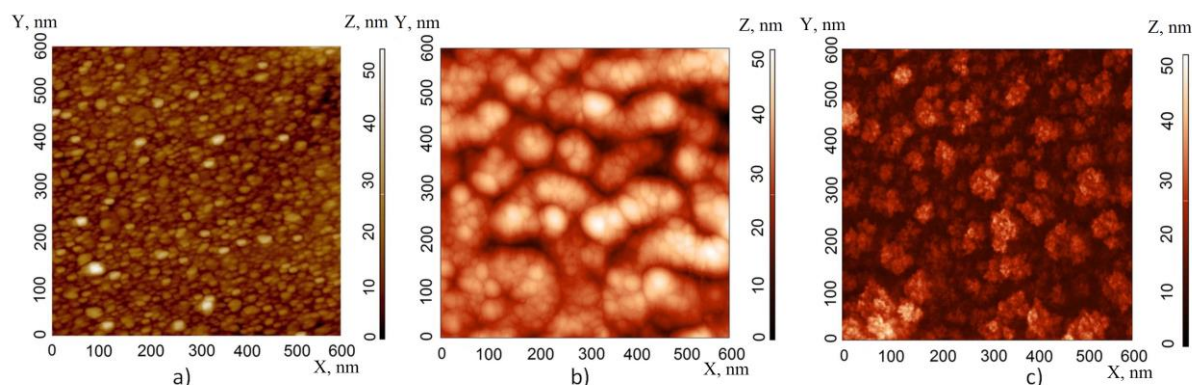


Рисунок 9 – АСМ-изображения осажденных биметаллических наноструктур. Мощность лазерного излучения 2.5Вт. Скорость сканирования $V=1.2\text{мм/с}$, количество проходов 25: (a); $V=0.6\text{мм/с}$, количество проходов 18 (b); $V=0.3\text{мм/с}$, количество проходов 14 (c).

Рассчитан показатель фрактальной диффузии D_f , уменьшающийся на четыре порядка вблизи менее шероховатой подложки и на восемь порядков вблизи сильноразвитого рельефа.

В рамках предложенной модели агрегации частиц, определяемой процессами диффузии, проведено численное моделирование механизма осаждения частиц из коллоидной системы при локальном лазерном воздействии. Показано, что на процесс лазерного осаждения наноструктур существенное влияние оказывают зародыши фрактальных структур на их поверхности. Эти зародыши принимают все более правильные геометрические формы с увеличением коэффициента диффузии в объеме коллоидного раствора.

Альтернативным методом, позволяющим обеспечивать осаждение фрактальных структур, является метод формирования кластеров в малой капле коллоида, расположенной на поверхности твердой подложки. При осаждении малых капель реализуется эффект пиннинга границы капли [4], при котором обеспечивается режим диффузного испарения, где высотный профиль капли изменяется линейно. За счет фиксирования границы капли, площадь контакта

капли и подложки не изменяется в течение всего времени испарения, обеспечивая достаточные условия для формирования нанокластеров внутри капли в конвективных потоках жидкости. При реализации стационарного испарения капли (за счет локального воздействия непрерывного лазера) можно существенно изменять скорость движения верхней границы и формировать внутри капли структуры с различной морфологией (Рисунок 10).

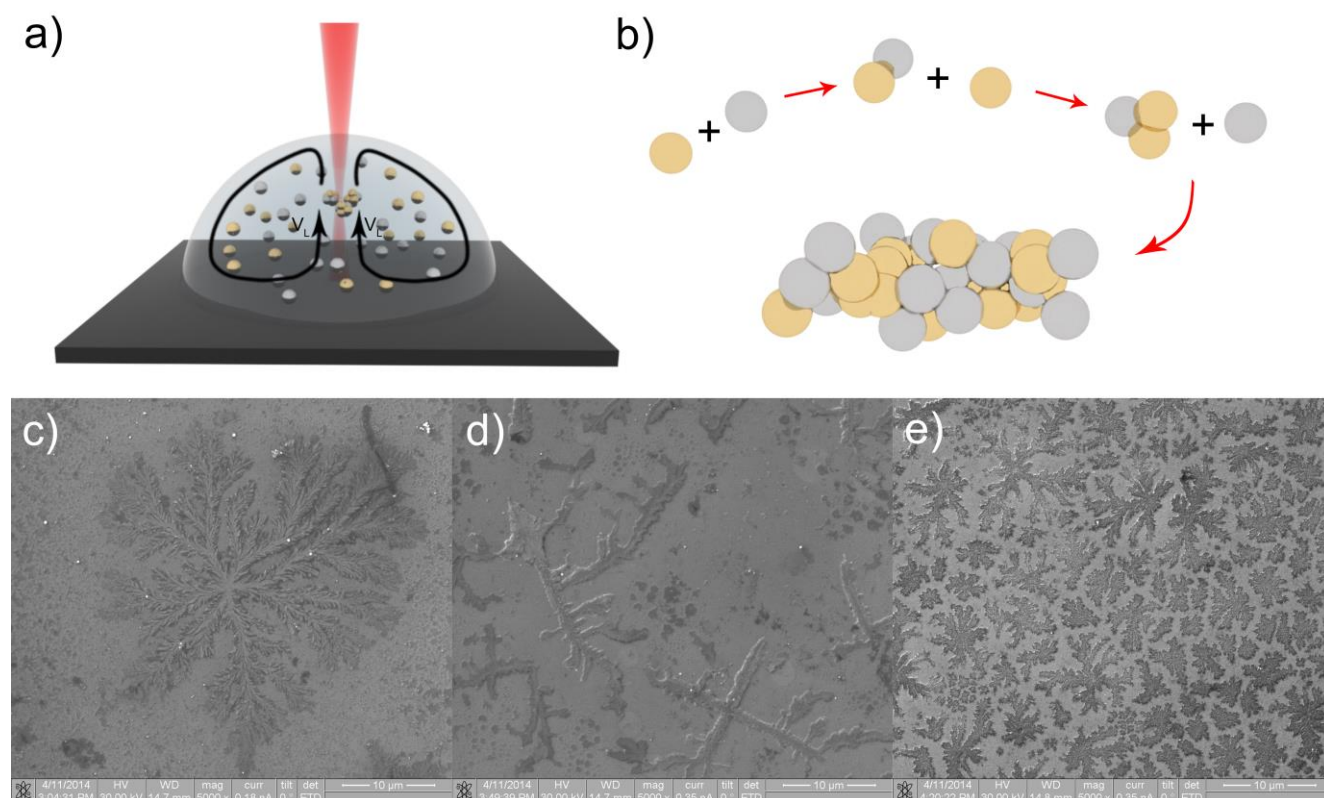


Рисунок 10 – Схематичное изображение лазерно-индуцированного роста кластеров в капле, нанесенной на поверхность твердой подложки (а, б) и сЭМ-изображения границы осажденной капли водного раствора НЧ серебра и золота, диаметром 1мм, концентрацией 1мкг/мл при воздействии непрерывного лазерного излучения диаметром 100мкм варьируемой мощности: с) 2Вт; d)3Вт; е)4Вт. Диаметр лазерного пятна 100мкм.

Индукцированное лазерный воздействием, изменение режима испарения капли приводит к существенной смене процесса осаждения наночастиц из жидкой фазы, те приводит к образованию кластерных структур с различной морфологией.

С увеличением интенсивности лазерного воздействия уменьшаются размеры осаждаемых кластеров, которые стремятся образовать агломераты сложной формы.

В пятой главе приведены исследования электрофизических свойств биметаллических гранулированных пленок, осажденных на диэлектрическую подложку. Измерение вольтамперных характеристик (ВАХ) производилось с использованием четырехзондовой схемы с линейным расположением контактов [5]: два крайних контакта обеспечивали подвод постоянного тока с использованием стабилизированного источника питания и располагались на расстоянии 6мм друг от друга. Измерительные зонды представляли собой проводящие иглы атомно-силового микроскопа с радиусом скругления 100нм и располагались на расстоянии 1.5мм друг от друга. К ним был подключен электронный цифровой вольтметр с высоким входным сопротивлением. Для проведения температурных измерений вся схема была располагалась в вакуумной термокамере с возможностью достижения давления 10^{-3} Торр и нагревом образца до 100°C.

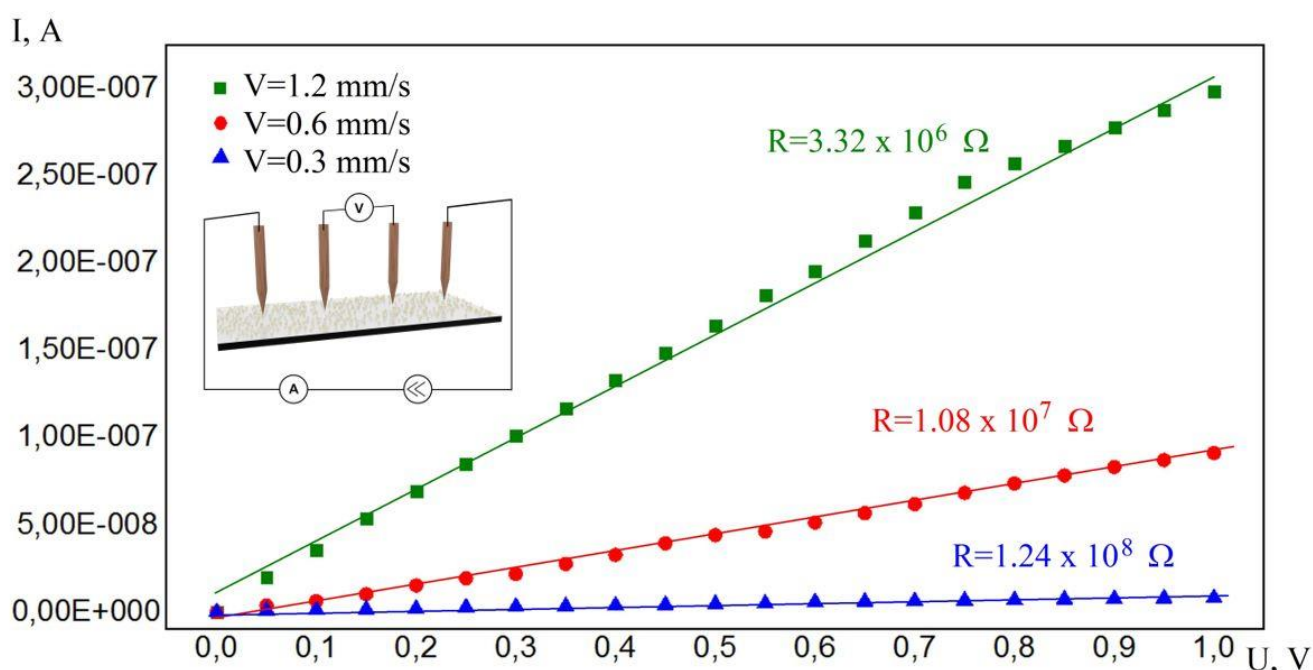


Рисунок 11 – Вольт-амперные характеристики кластерных структур, морфологические особенности которых представлены на Рисунке 9. Во вставке схематичное представление метода измерения.

Проведены исследования поверхностного сопротивления сформированных островковых/гранулированных пленок в зависимости от их толщины и плотности расположения островков. Вольт-амперные характеристики биметаллических пленок линейны (Рисунок 11), причем сопротивление падает с увеличением высоты структуры. Отклонение от такого ожидаемого поведения было обнаружено у пленки наибольшей толщины со средней высотой наноструктур $\sim 51\text{нм}$. Экспериментально, ее сопротивление оказалось близким к сопротивлению самой тонкой пленки со средней высотой 12нм . Такое поведение связано с фрактальным строением пленки и преимущественными перескоками электронов не с одного металлического кластера на другой, а через подложку, насыщенную металлическими атомами.

Выяснение механизма электропроводности образцов было проведено по зависимости сопротивления пленок от температуры в диапазоне от 20 до 100°C . На Рисунке 12 приведены зависимости, полученные для образцов, имеющих среднюю высоту 50нм . Как видно из полученной зависимости, при 60°C преимущественный механизм проводимости сменяется. Независимость сопротивления пленки от температуры ниже 60°C свидетельствует о том, что в этом температурном диапазоне основной вклад в проводимость дает туннелирование электронов между металлическими островками. При температурах выше 60°C преимущественный механизм проводимости резко сменяется и основной вклад начинают вносить термоактивированные перескоки [6]. Энергия активации, оцененная по наклону представленных зависимостей, равна $1.3 \pm 0.1\text{эВ}$.

В связи с этим наблюдавшаяся экспериментально зависимость удельной проводимости пленок σ от температуры T была аппроксимирована следующей формулой

$$\sigma = \sigma_0 + \sigma_1 \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \quad (1)$$

в которой первый член обусловлен независимым от температуры туннельным эффектом, а второй определяется термоактивированными перескоками электронов. Здесь k – постоянная Больцмана. Энергия активации E , оцененная путем подгонки формулы (1) к экспериментальным данным, равна 1.3 ± 0.1 эВ.

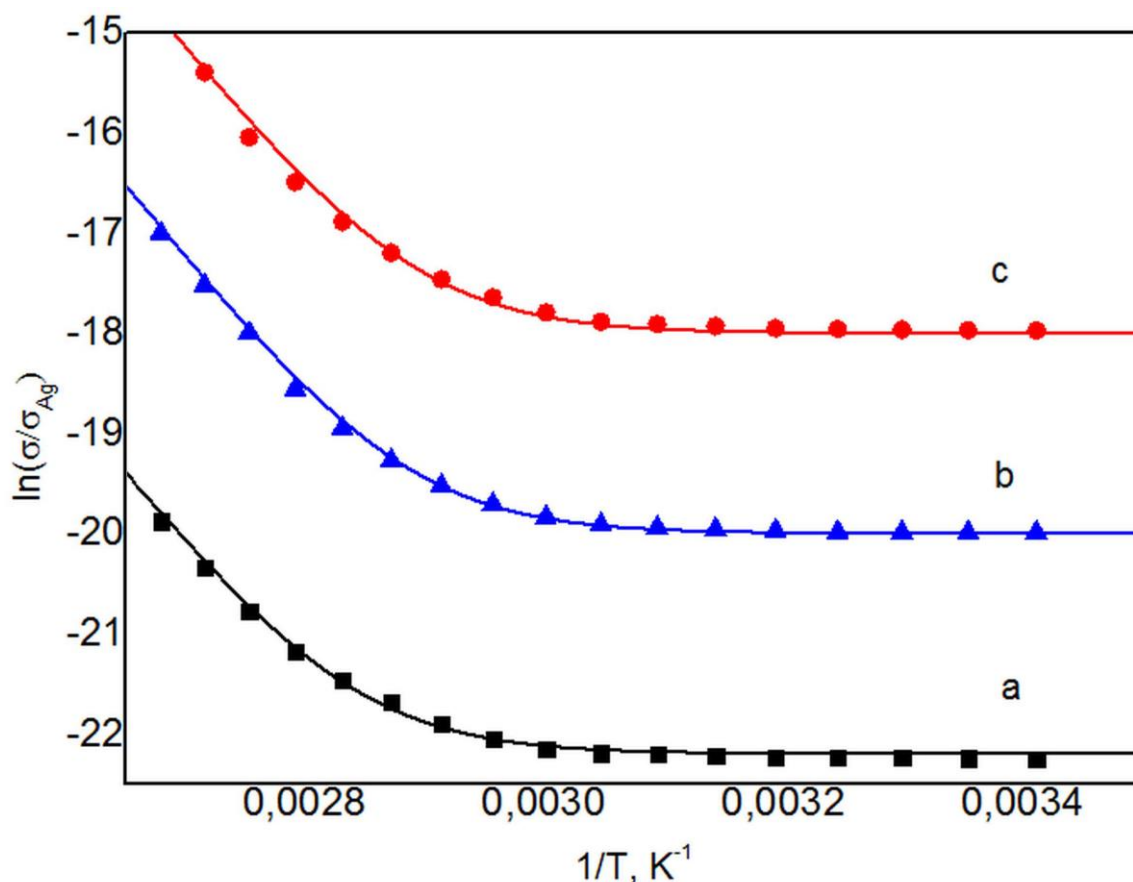


Рисунок 12 – Температурная зависимость проводимости образцов, полученных при различных режимах осаждения, морфология которых представлена на Рисунке 8.

Оцененная энергия термоактивации перескоков между островками оказывается существенно меньше, чем работа выхода электрона из золота и серебра в массивных образцах (~ 4 эВ). Аналогичные результаты были получены ранее в ряде работ, посвященных проводимости гранулированных пленок на изолирующих подложках [7], основной причиной понижения барьера в данном случае для перескока электрона с гранулы на гранулу считается влияние подложки.

В шестой главе исследуются оптические свойства биметаллических гранулированных пленок. Спектры пропускания и отражения гранулированных пленок предопределяются размером и формой составляющих их частиц, а также их взаимным расположением. При этом они могут кардинально отличаться от аналогичных спектров сплошных однородных пленок того же состава [8]. В данной главе использовалась возможность управления оптическими свойствами гранулированных пленок за счет одновременного изменения их морфологии и состава.

Рисунок 13 демонстрирует, как во всех случаях спектры пропускания пленок существенно зависят от морфологии осаждаемого слоя. Для зависимостей, представленных на Рисунке 13а (соответствует более плотной упаковке гранул с Рисунка 8а), у однослойной пленки (с толщиной 14нм) полосы плазмонного резонанса серебра и золота не обнаруживаются.

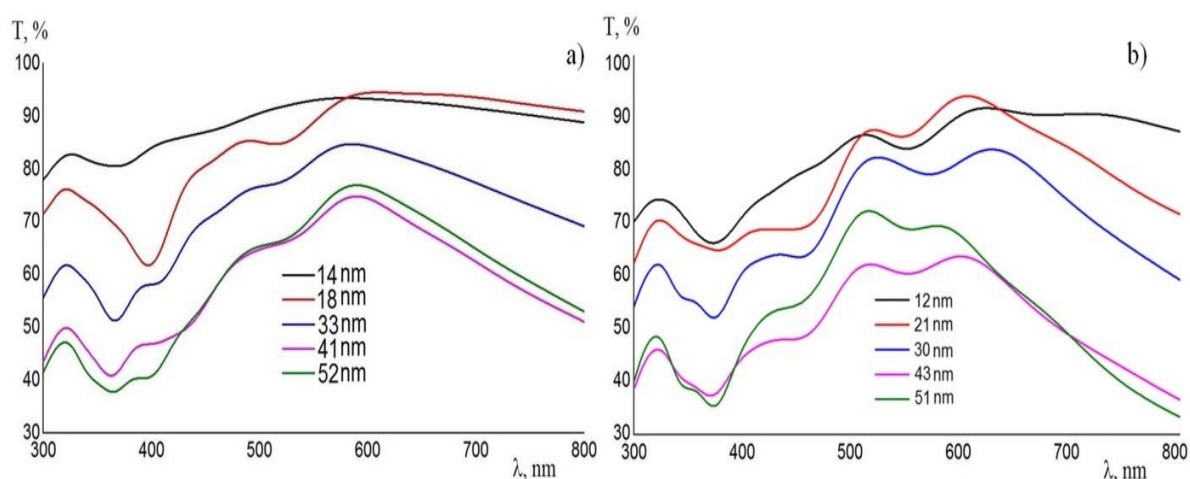


Рисунок 13. – Спектры пропускания осажденных биметаллических пленок с эквивалентной толщиной от 10 до 50нм при различной морфологии поверхности.

Однако по мере увеличения количества слоев наблюдаются значительные изменения в спектре: в области плазмонного резонанса золота (550нм) наблюдается минимум пропускания для всех исследованных пленок. В области плазмонного резонанса серебра (400нм) поведение спектров пропускания биметаллических пленок оказывается более сложным. Дополнительные минимумы пропускания

возникают как в длинноволновой по отношению основному резонансу области, так и в коротковолновой области. Для всех пленок в области длин волн больших 600нм наблюдается резкое падение пропускания при увеличении длины волны, характерное для сплошных металлических пленок. Эта тенденция усиливается по мере утолщения пленки. Обращает на себя внимание тот факт, что для двухслойной пленки пропускание в красной части спектра превышает его значение для однослойной. Аналогичная зависимость отмечена и при сравнении четырех- и пятислойных пленок. Во всех многослойных пленках наблюдается периодическое изменение коэффициента пропускания в области 400-500нм, что можно объяснить как формированием коллоидных сплавов из наночастиц серебра и золота, так и интерференционным просветлением тонкой пленки [9].

Для зависимостей, соответствующих морфологии поверхности с более разреженной кластерной структурой (результатирующая поверхность соответствует изображению, представленному на Рисунке 9б), наблюдается существенное изменение спектров пропускания. Для однослойной пленки слабо прослеживаются полосы плазмонного резонанса серебра и золота, отвечающие усилению поглощения в диапазоне 380-420нм и 500-540нм. По мере увеличения количества слоев в области плазмонного резонанса золота (550нм) наблюдается формирование локальных экстремумов.

В области плазмонного резонанса серебра (380-420нм) фиксируются локальные минимумы пропускания, при этом в диапазоне 400-500нм формируются дополнительные экстремумы, положение которых относительно центральной длины волны плазмонного резонанса сдвигается в «синюю» или «красную» область в зависимости от толщины пленки. Также, как и в прошлом случае, для всех пленок в области длин волн больших 600нм наблюдается резкое уменьшение пропускания.

Для моделирования оптических свойств пленок с заданной морфологией был использован метод конечных разностей во временной области (англ. Finite

Difference Time Domain, FDTD) [10]. Оптические свойства металлов описывались в рамках модели Друде-Лоренца для свободных электронов. Программа реализована с помощью Microsoft Visual Studio на языке C++ с использованием библиотеки EMTL (библиотека для программирования стандартных численных экспериментов FDTD).

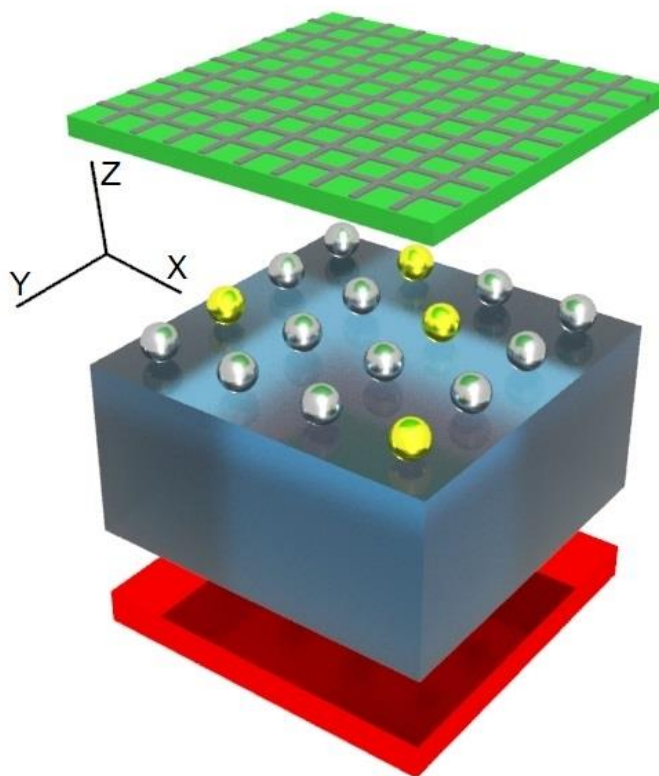


Рисунок 14 – Схематичное представление области расчета на примере случая, ограниченного 16 золотыми – желтые шары и серебряными частицами – серые шары, расположенными на стеклянной подложке. Под стеклянной подложкой находится источник возбуждения плоских волн - область, выделенная красным цветом. Детекторы расположены в узлах сетки над воздушной областью (выделено зеленым цветом). Шаг сетки принимается равным радиусу частицы.

Расчеты проводились с использованием многопроцессорной системы с аппаратной реализацией параллельных вычислений. Модельная система состояла из золотых и серебряных шаров радиусом 5нм, расположенных в узлах квадратной сетки 6х6 (см. Рисунок 14). Модели НЧ в виде металлических шаров располагались

на стеклянной подложке, показатель преломления которой соответствует стеклу KB8 и равен 1.5. Расстояние между шарами по координатам x и y варьировалось от 0 до 5 нм. В случае многослойной системы шары располагались строго друг над другом, без зазора. Узлы заполнялись серебряными и золотыми шарами случайным образом, причем вероятность заполнения узла серебряным шаром составляла две трети, а золотым – одну треть, что позволяло правильно передать их соотношение в коллоидном растворе. Источник излучения находился снизу от подложки. Вектор поляризации излучения был направлен вдоль оси OX . Источник создавал плоский волновой фронт, параллельный плоскости XOY . Вычисления проводились в течение 10 периодов световой волны. Пропускание образца определялось как отношение интенсивности излучения в плоскости, совпадающей с нижней границей PML-слоя над частицами к интенсивности самого источника. Во всех случаях расчетные спектры имели схожий вид; вариации спектров пропускания при различных реализациях расположения золотых и серебряных шаров не превышали 4%, поэтому на рисунках приведены результаты расчетов для одной из реализаций.

Как видно из расчетов (Рисунок 15) число слоев и расстояние между частицами существенным образом влияет на спектр пропускания. В то время как у пленки соприкасающихся частиц полоса плазмонного поглощения золота отсутствует, при достижении значения расстояния между частицами 2 нм, т.е. $1/5$ диаметра она становится явно выраженной (Рисунок 15b). Одновременно происходит значительное усиление плазмонного поглощения серебра. Увеличение числа слоев приводит к коротковолновому сдвигу плазмонных полос поглощения для обоих металлов. При увеличении расстояния между частицами до 4 нм в области плазмонного резонанса золота наблюдаются минимумы пропускания. По мере увеличения толщины пленки усиливается поглощение в области 400 нм и 530 нм; в диапазоне длин волн между этими значениями образуется локальный максимум пропускания. В зависимости от толщины пленки в области длин волн

более 600нм можно наблюдать тенденцию преобладания пропускания, что типично для гранулированных пленок.

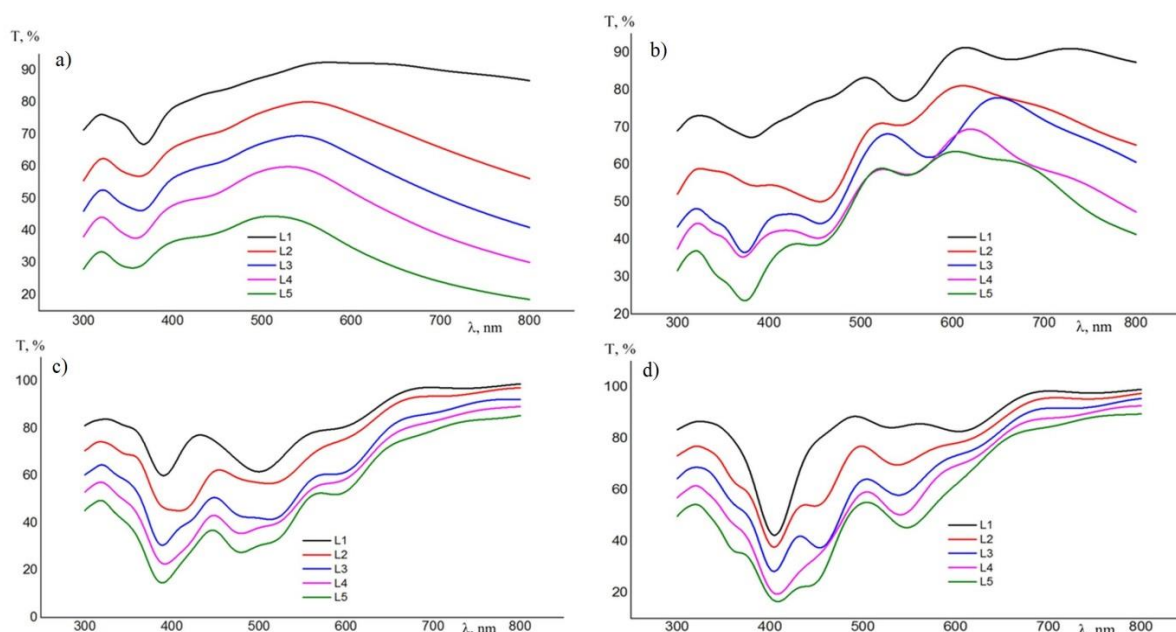


Рисунок 15 – Модельные спектры золотосеребряных пленок, состоящих из частиц диаметром 10нм, расположенных на расстоянии 0нм (а), 2нм (b), 4нм (с) и 6нм (d) друг от друга на поверхности стекла. Количество слоев в пленке изменяется для каждого из рисунков от 1 до 5.

Экспериментальные спектры пропускания подтверждаются результатами моделирования ансамбля соприкасающихся частиц в длинноволновой области и с результатами моделирования ансамбля частиц, разделенных промежутками, в области плазмонных резонансов наночастиц золота и серебра. По-видимому, в реальном осажденном слое имеются как участки с плотной упаковкой, так и с разреженным распределением металлических наночастиц. Расхождение с результатами моделирования связано со строго периодическим расположением наночастиц в модели, в то время как экспериментальная методика позволяет фиксировать только средние величины расстояний между частицами и отношений между двумя компонентами коллоидного раствора.

Возможность изменения частоты плазмонного поглощения в кластерной пленке находит применение в задачах детектирования веществ при реализации

гигантского усиления комбинационного рассеяния света. Однако, для возбуждения данного эффекта желательно заключить металлические кластеры в прозрачную матрицу. Весьма интересным и перспективным представляется применение углерода в качестве матрицы, стабилизирующей металлические наночастицы, предотвращающая их деградацию в окружающей среде. Особый интерес представляют металлоуглеродные материалы на основе карбина, поскольку одномерная конфигурация углеродных цепей предполагает инкапсулирование объектов произвольной формы и размеров в углеродную матрицу.

Исследование гигантского усиления комбинационного рассеяния света на биметаллических структурах, стабилизированных углеродными цепями, проводилось при помощи спектрометра Senterra (Bruker): длина волны лазерной накачки 532нм, мощность 0.1мВт, диаметр фокального пятна 2мкм.

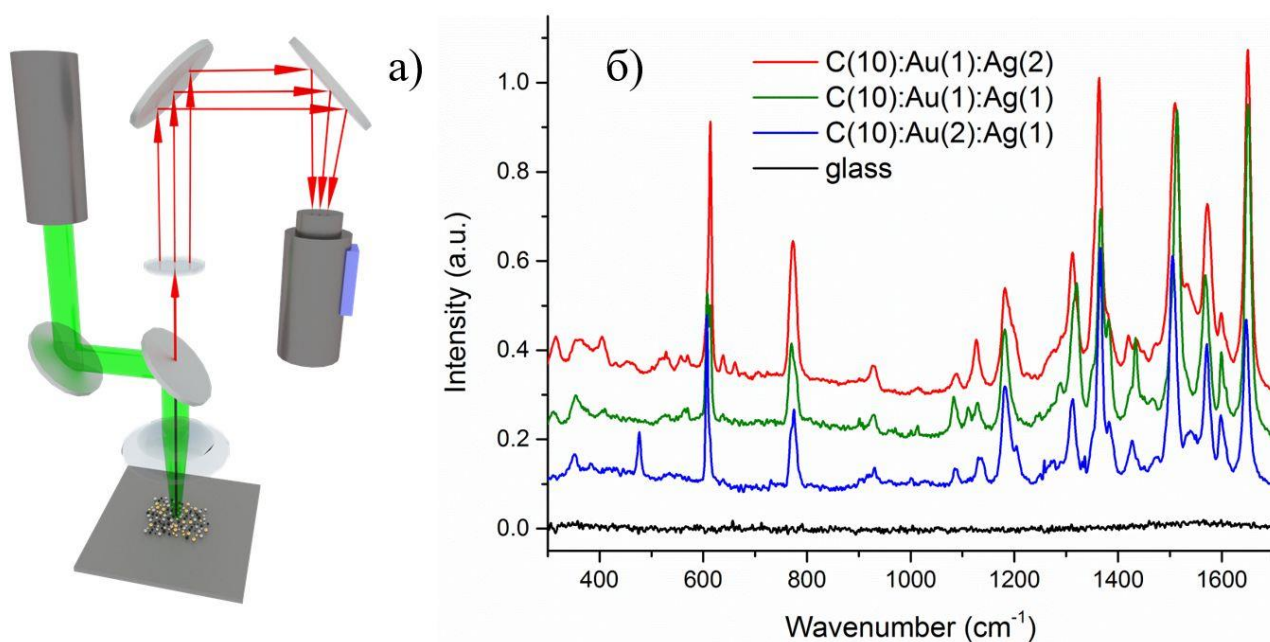


Рисунок 16 – Схема эксперимента для реализации ГКР (а); спектры комбинационного рассеяния Rodamin 6G на различных подложках (б).

Спиртовой раствор красителя Rodamin 6G объемом 1мкл с концентрацией 10^{-6} М при помощи микропипетки наносился на различные подложки: тест - оксидное стекло и оксидное стекло, на поверхности которого подготовлена пленка

из металлоорганических структур различного состава. Полученные КР- спектры молекул Rodamin 6G представлены на Рисунке 16.

Определение красителя на поверхности стекла невозможно, в то же время использование в качестве подложки пленок металлоуглеродных соединений позволяет детектировать и идентифицировать краситель по положению полос КРС, совпадающих со спектральным расположением возбуждения тест-молекулы. Изменение соотношения золотых и серебряных наночастиц приводит к усилению полос в разном спектральном диапазоне отклика красителя. Это можно объяснить тем, что положения максимумов плазмонного поглощения серебра и золота находятся в области 410 и 540нм соответственно, а лазер накачки для измерения спектров ГКР выбран с длиной волны 532нм. Таким образом, различные колебательные моды усиливаются на золотых и серебряных частицах с разным коэффициентом.

В **Заключении** сформулированы следующие основные результаты, полученные в диссертационной работе:

1. Применение экспериментальных схем лазерной абляции при воздействии непрерывного лазерного излучения с интенсивностью до 10^6Вт/см^2 и диагностикой в реальном масштабе времени лазерно-индуцированных гидродинамических процессов в области взаимодействия лазерного излучения с поверхностью мишени позволяет получать частицы с узким распределением размеров в диапазоне 10-100нм.
2. Показана возможность управляемого изменения размеров наночастиц от 10 до 100нм в зависимости от условий лазерного абляции в жидкость и физико-химических параметров растворителя, в который помещается мишень.
3. Экспериментально продемонстрировано развитие процессов аномальной диффузии вблизи шероховатой поверхности в процессе лазерно-индуцированного осаждения наночастиц из коллоидных систем. Разработан способ контролируемого

формирования рельефа осаждаемого слоя в зависимости от исходного рельефа подложки.

4. Для малых капель коллоидных систем, осаждаемых на поверхность твердой подложки в режиме прилипания границы капли, продемонстрирована возможность формирования за счет Ван-дер-Ваальсового взаимодействия заряженных частиц нанокластеров с изменяемой топологией, зависящей от режима испарения капли и концентрации металлических частиц в системе.

5. Исследованы особенности электропроводимости гранулированных биметаллических пленок в зависимости от их морфологии (количество слоев, и плотность расположения частиц). Полученные вольтамперные характеристики и температурные зависимости сопротивления позволили установить, что при комнатной температуре основной механизм проводимости связан с туннелированием электронов. С повышением температуры выше 60°C наблюдается термоактивация электронов, при этом, вне зависимости от морфологии осажденного слоя, энергия активации электронов во всех случаях составляет 1.3эВ , что существенно ниже энергии активации для атомов серебра и золота в объемных образцах ($\sim 4\text{эВ}$).

6. Разработаны методы управления оптическими свойствами биметаллических гранулированных пленок, сформированных на поверхности оптически прозрачных сред. Показано, что, изменяя концентрацию наночастиц в осаждаемой коллоидной системе и варьируя морфологией осаждаемого слоя (количество слоев и плотность расположения частиц) возможно управляемым образом изменять спектр пропускания биметаллических пленок. Продemonстрирован сдвиг максимума оптического поглощения осаждаемых пленок вблизи области плазмонного резонанса за счет изменения плотности расположения наночастиц. При определенных условиях (соотношение частиц $\text{Au:Ag} - 1:1$) наблюдается эффект просветления однослойного биметаллического покрытия в спектральном диапазоне от 320 до 400нм и $500\text{-}520\text{нм}$.

7. Предложен способ формирования металлоуглеродных структур при лазерном облучении коллоидных систем, состоящих из наночастиц углерода и благородных металлов. Показано, что под действием лазерного излучения с длительностью импульсов 100нс и энергией до 1мкДж формируется линейно-цепочечный углерод с кумуленовыми и полииновыми связями. Добавление наночастиц благородных металлов позволяет стабилизировать данные структуры за счет удержания протяженной линейной структуры углерода между металлическими наночастицами, что способствует снятию механических напряжений в цепи и их предотвращает скручивание.

8. Дисперсную фазу металлоуглеродных коллоидных систем предложено использовать в качестве активных подложек, реализующих эффект гигантского усиления комбинационного рассеивания. Для формирования металлоорганических пленок использовался метод капельного осаждения. Обнаружено, что осажденные структуры позволяют обеспечить детектирование малого количества вещества, что было продемонстрировано на примере стандартных красителей (Rodamin 6G и DCM). Достигнута предельная чувствительность работы прибора на уровне 1ppm. Показано, что варьирование соотношением наночастиц золота и серебра позволяет изменять усиление в различных спектральных частях за счет реализации плазмонного резонанса на металлических НЧ в осаждаемых комплексных подложках.

Список цитируемой литературы:

1. Асиновский, Э.И. Экспериментальное исследование термических свойств углерода при высоких температурах и умеренных давлениях / Э.И.Асиновский, А.В.Кириллин, А.В.Костановский // Успехи физических наук. – 2002. – Т.172. – №8. – С.931-944.
2. Pan, B. Carbyne with finite length: The one-dimensional *sp* carbon / B.Pan, J.Xiao, J. Li, P.Liu, C.Wang, G.Yang // Science advances. – 2015. – V.1. – №9. – Article e1500857.

3. Затевалов, А.М. Диффузионно-контролируемая агрегация частиц вблизи фрактальных поверхностей / А.М.Затевалов, В.И.Ролдугин, И.А.Туторский // Коллоидный журнал. – 2000. – Т.62. – № 4. – С.483-487.
4. Молчанов, С.П. Влияние температуры подложки на самосборку частиц в испаряющейся капле коллоидного раствора / С.П.Молчанов, П.В.Лебедев-Степанов, М.В.Алфимов // Российские нанотехнологии. – 2010. – Т.5. – №7-8. – С.21-26.
5. Smits, F.M. Measurement of Sheet Resistivities with the 4-point Probe / F.M.Smits // Bell system technical journal. – 1958. – V.37. – №3. – P.711–718.
6. Мейлихов, Е.З. Термоактивированная проводимость и вольт-амперная характеристика диэлектрической фазы гранулированных металлов / Е.З.Мейлихов // Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 1999. – Т.115. – №4. – С.1484-1496.
7. Vashchenko, E.V. Conductivity and photoconductivity of granular silver films on a sapphire substrate / E.V.Vashchenko, I.A.Gladskikh, S.G.Przhibel'skii, V.V.Khromov, T.A.Vartanyan // Journal of optical technology. – 2013. – V.80. – №5. – P.263-268.
8. Pereira, R.M.S. Effect of clustering on the surface plasmon band in thin films of metallic nanoparticles / R.M.S Pereira, J.Borges, F.C.R.Peres, P.A.S.Pereira, G.V.Smirnov, F.Vaz, A.Cavaleiro, M.I.Vasilevskiy // Journal of Nanophotonics. – 2015. – V.9. – №1. – Article 093796.
9. Брус, В.В. Оптические свойства тонких пленок $\text{TiO}_2\text{-MnO}_2$, изготовленных по методу электронно-лучевого испарения / В.В.Брус, З.Д.Ковалюк, П.Д.Марьянчук // Журнал технической физики. – 2012. – Т.82. – №8. – С.110-113.
10. Hao, F. Efficient dielectric function for FDTD simulation of the optical properties of silver and gold nanoparticles / F.Hao, P.Nordlander // Chemical physics letters. – 2007. – V.446. – №1-3. – P.115-118.

СПИСОК ОСНОВНЫХ ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Публикации в журналах, индексируемых в Web of Science и Scopus

1. Kucherik A. Nano-Antennas Based on Silicon- Gold Nanostructures / Kucherik A., Kutrovskaya S., Osipov A.,Gerke M., Chestnov I., Arakelian S., Shalin A. S., Evlyukhin A. B., Kavokin A. V. // Scientific Reports – 2019. – V. 9, Article number: 338. (Impact Factor WoS: 4.122)
2. Arakelian S. Laser-Induced Nanocluster Thin-Film Systems with Controlled Topology and Composition: The Possibility of Creating Superconducting Structures Based on New Physical Principles/ Arakelian S.M., Kucherik A.O., Kutrovskaya S.V., Osipov A.V., Khorkov K.S., Istratov A.V. // Crystallography Reports. – 2018. – V. 63, №7, P. 1173-1177. (Impact Factor WoS: 0.762)
3. Kucherik, A. Cavitation-free continuous-wave laser ablation from a solid target to synthesize low-size-dispersed gold nanoparticles / A.Kucherik, Y.Ryabchikov, S.Kutrovskaya, A.Al-Kattan, S.Arakelyan, T.Itina, A.V.Kabashin // ChemPhysChem. – 2017. – V.18. – №9. – P.1185-1191. (Impact Factor WoS: 2.947)
4. Kavokin, A. The crossover between tunnel and hopping conductivity in granulated films of noble metals / A.Kavokin, S.Kutrovskaya, A.Kucherik, A.Osipov, T.Vartanyan, S.Arakelian // Superlattices and Microstructures. – 2017. – V.111. – P.335-339. (Impact Factor WoS: 2.099)
5. Kucherik, A.O. Structure and morphology effects on the optical properties of bimetallic nanoparticle films laser deposited on a glass substrate / A.O.Kucherik, S.M.Arakelyan, S.V.Kutrovskaya, A.V.Osipov, A.V.Istratov, T.A.Vartanyan, T.E. Itina // Journal of Nanomaterials. – 2017. – V.2017. – Article ID 8068560. (Impact Factor WoS: 2.207)
6. Arakelian, S. Tunnel/jump electroconductivity in the laser-induced nanocluster structures with controlled topology / S.Arakelian, A.Kucherik, S.Kutrovskaya, A.Osipov // Optical and Quantum Electronics. – 2017. – V.49. – №3. – Article 90. (Impact Factor WoS: 1.168)
7. Кучерик, А.О. Двухэтапный лазерно-индуцированный синтез линейных цепочек углерода / А.О.Кучерик, С.М.Аракелян, С.В.Гарнов, С.В.Кутровская,

- Д.С.Ногтев, А.В.Осипов, К.С.Хорьков // Квантовая электроника. – 2016. – Т.46. – №7. – С.627–633. (Impact Factor WoS: 1.151)
8. Arakelian, S. Laser-induced synthesis of nanostructured metal–carbon clusters and complexes / S.Kutrovskaya, A.Kucherik, A.Osipov, A.Povolotckaia, A.Povolotskiy, A.Manshina // Optical and Quantum Electronics. – 2016. – V.48. – №11. – Article 505. (Impact Factor WoS: 1.168)
 9. Антипов, А.А. Лазерная абляция углеродных мишеней, помещенных в жидкость / А.А.Антипов, С.М.Аракелян, С.В.Гарнов, С.В.Кутровская, А.О.Кучерик, Д.С.Ногтев, А.В.Осипов // Квантовая Электроника. – 2015. – Т.45. – №8. – С.731-735. (Impact Factor WoS: 1.151)
 10. Abramov, D.V. New advantages and challenges for laser-induced nanostructured cluster materials: functional capability for experimental verification of macroscopic quantum phenomena / D.V.Abramov, A.A.Antipov, S.M.Arakelian, K.S.Khorkov, A.O.Kucherik, S.V.Kutrovskay, V.G.Prokoshev // Laser Physics. – 2014. – V. 24. – № 7. – Article 074010. (Impact Factor WoS: 1.158)
 11. Абрамов, Д.В. Пространственные структуры, образующиеся на поверхности углеродных материалов в процессе затвердевания расплава, созданного под действием лазерного импульсно-периодического излучения / Д.В.Абрамов, С.М.Аракелян, С.В.Кутровская, А.О.Кучерик, В.Г.Прокошев // Квантовая электроника. – 2009. – Т.39. – №4. – С.333-336. (Impact Factor WoS: 1.151)
 12. Герке, М.Н. Формирование углеродных субмикронных и наноструктур на поверхности холодной подложки при воздействии лазерного излучения на поверхность углеродосодержащих материалов в атмосферном воздухе / М.Н.Герке, С.В.Кутровская, А.О.Кучерик, С.М.Аракелян, В.Г.Прокошев // Квантовая Электроника. – 2008. – Т.38. – №1. – С.73-76. (Impact Factor WoS: 1.151)
 13. Arakelian, S.M. The use of scanning probe microscopy for diagnostics of the laser-induced instabilities / S.M.Arakelian, A.O.Kucherik, V.G.Prokoshev, M.N.Gerke, E.R.Fatkuln // Laser Physics. – 2005. – V.15. – №8. – P.1071-1074. (Impact Factor WoS: 1.158)

14. Кучерик, А. Лазерно-индуцированный синтез металлоуглеродных материалов для реализации эффекта гигантского комбинационного рассеяния / А.Кучерик, С.Аракелян, Т.Вартанян, С.Кутровская, А.Осипов, А. Поволоцкая, А. Поволоцкий, А. Маньшина // Оптика и спектроскопия. – 2016. – Т.121. – №2. – С.119–127. (Impact Factor WoS: 0.824)
15. Антипов, А.А. Оптические свойства наноструктурированных золотосеребряных пленок, полученных с помощью осаждения малых капель коллоидов / А.А.Антипов, С.М.Аракелян, Т.А.Вартанян, И.Е.Итина, С.В. Кутровская, А.О. Кучерик, И.В. Сапегина // Оптика и спектроскопия. – 2015. – Т.119. – №1. – С.124-128. (Impact Factor WoS: 0.824)
16. Антипов, А.А. Осаждение биметаллических кластеров Au/Ag с использованием метода лазерного осаждения наночастиц из коллоидных систем / А.А.Антипов, С.М.Аракелян, С.В. Кутровская, А.О.Кучерик, Т.А.Вартанян // Оптика и спектроскопия. – 2014. – Т.116. – №2 – С.166-169. (Impact Factor WoS: 0.824)
17. Антипов, А.А. Электрические свойства металлических кластерных структур на поверхности диэлектриков // Письма в журнал технической физики. – 2014. – Т.40. – №12. – С.73-80. (Impact Factor WoS: 0.808)
18. Абрамов, Д.В. Плавление углерода, нагреваемого сконцентрированным лазерным излучением в воздухе при атмосферном давлении и температуре, не превышающей 4000 К / Д.В.Абрамов, С.М.Аракелян, А.Ф.Галкин, Л.Д. Квачева, И.И.Климовский, М.А.Кононов, А.О.Кучерик, Л.А. Михалицын, В.Г.Прокошев, В.В. Савранский // Письма в ЖЭТФ. – 2006. – Т.84. – №5. – С.315-319. (Impact Factor WoS: 1.363)
19. Багаев, С.Н. Гидродинамика расплава поверхности металла при лазерном воздействии; наблюдение смены режимов в реальном времени / С.Н.Багаев, В.Г.Прокошев, А.О.Кучерик, Д.В.Абрамов, С.М.Аракелян, И.И.Климовский // Доклады Академии наук. – 2004. – Т.395. – №2. – С.183-186. (Impact Factor WoS: 0.558)

Прочие публикации

20. Kucherik, A. Metal-carbon nanoclusters for SERS / A.Kucherik, S.Kutrovskaya, A.Osipov, I.Skryabin, S.Arakelian // Journal of Physics: Conference Series. – 2017. – V.784. – №1. – Article 012002.
21. Kucherik, A.O. Laser ablative nanostructuring of Au in liquid ambience in continuous wave illumination regime / A.O.Kucherik, S.V.Kutrovskaya, S.M.Arakelyan, Y.V.Ryabchikov, A.Al-Kattan, A.V.Kabashin, T.E.Itina // Proceedings of SPIE. – 2016. – V.9737. Nanoscale Materials XIII. – Article 973709.
22. Kucherik, A. Laser formation of colloidal alloys of the noble nanoparticles and deposition of the microclusters on the glass substrate / A.Kucherik, A.Antipov, S.Arakelian, S.Kutrovskaya, K.Khorkov, A.Povolotckaia, A.Povolotskiy, A.Manshina // IEEE publishing of the 2014 International Conference Laser Optics. – 2014. – Catalog number: CFP1436X-ART №6886356.
23. Antipov, A.A. Reception of thin films from a liquid phase by means of laser radiation / A.A.Antipov, S.V.Kutrovskaya, A.O.Kucherik, D.S.Nogtev // Proceedings of SPIE. – 2011. – V.7996. – Article 799606.
24. Antipov, A.A. Creating micro and nanostructured metal-carbon multilayers and bulky materials at controlled laser action / A.A.Antipov, S.M.Arakelyan, S.V.Kutrovskaya, A.O.Kucherik, D.S.Nogtev, V.G. Prokoshev // Physics Procedia. – 2010. – V.5. – 2010. – C.221-230.
25. Кутровская, С.В. Измерение электрофизических свойств металлических микроконтактов с применением методов фрактальной геометрии для анализа данных атомно-силовой микроскопии / С.В. Кутровская, А.А.Антипов, С.М.Аракелян, А.О.Кучерик, А.В. Осипов // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2017 – № 3. – С.59-65.
26. Антипов, А.А. Исследование процессов получения наночастиц металлов при лазерном воздействии на мишени в жидких средах / А.А.Антипов, С.М.Аракелян, Д.Н.Бухаров, Т.Е.Итина, С.В.Кутровская, А.О.Кучерик, Д.С.Ногтев // Известия РАН. Серия физическая. – 2016. – Т.80. – №4. – С.392-398.

27. Антипов, А.А. Импульсное лазерное осаждение кластерных наноструктур из коллоидных однокомпонентных систем / А.А.Антипов, С.М.Аракелян, С.В.Кутровская, А.О.Кучерик, А.А.Макаров, Д.С.Ногтев, В.Г.Прокошев // Известия академии наук. Серия физическая. – 2012. – Т.76. – №6. – С.690-697.
28. Антипов, А.А. Лазерный синтез микро- наночастиц в жидких средах / А.А.Антипов, С.М.Аракелян, Д.Н.Бухаров, С.В.Кутровская, А.О.Кучерик, А.В.Осипов, В.Г.Прокошев, Л.А.Ширкин // Химическая физика и мезоскопия. – 2012. – Т.14. – №3. – С.401-407.
29. Аракелян, С.М. Применение методов фрактальной геометрии для управления качеством измерений атомно-силового микроскопа / С.М.Аракелян, В.А.Быков, С.В.Кутровская, А.О.Кучерик, С.И.Леесмент, Д.П.Троицкий, В.Г.Прокошев // Химическая физика и мезоскопия. – 2011. – Т.13. – №1. – С.63-71.

Монографии

1. Аракелян, С.М. Микроструктуры, наноструктуры и гидродинамические неустойчивости, индуцированные лазерным излучением на поверхности твердых тел: монография / С.М.Аракелян, Д.В.Абрамов, В.Г.Прокошев, А.О.Кучерик – Владимир: Изд-во ВлГУ, 2010. – 144 с.
2. Аракелян, С.М. Введение в фемто- нанофотонику. Фундаментальные основы и лазерные методы управляемого получения и диагностики наноструктурированных материалов / Кучерик А.О., Прокошев В.Г., Рау В.Г., Сергеев А.Г. Москва: Логос, 2015г. – 744 с.

Подписано в печать __ __.19.

Формат 60^x84//16. Бумага для множительной техники. Гарнитура Таймс.
Печать на ризографе. Усл. печ. Л. 0,93. Уч. –изд. л. 0,97. Тираж 100 экз.

Заказ _____

Издательство

Владимирского государственного университета.

600000, г. Владимир, ул. Горького, 87.